

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-186531

(43)Date of publication of application : 27.07.1993

(51)Int.Cl.

C08F 38/00  
H01L 29/28

(21)Application number : 04-005226

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.01.1992

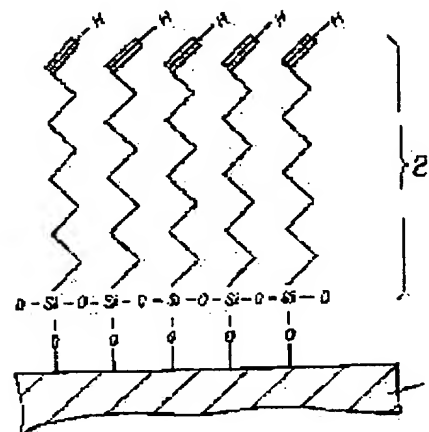
(72)Inventor : SOGA SANEMORI  
OGAWA KAZUFUMI

## (54) PRODUCTION OF POLYACETYLENIC CONJUGATED POLYMER

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a polyacetylenic superlong conjugated polymer stable in an oxygenic atmosphere by making the surface of a substrate chemisorb a chemisorbable substance containing an acetylene group and a chlorosilyl group and polymerizing the part of the acetylene group in a solvent containing a Ziegler/Natta catalyst.

**CONSTITUTION:** A substrate 1 with a hydrophilic surface is immersed in a first organic solvent containing a dissolved chemisorbable substance containing an acetylene group and a chlorosilyl group (e.g.  $\omega$ -nonadecynyltrichlorosilane) to form a monomolecular film 2 of the above substance on the substrate 1 by chemisorption, and the substrate is immersed in a second organic solvent containing a Ziegler/Natta catalyst to polymerize the part of the acetylene group of the monomolecular film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2090503

[Date of registration]

18.09.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-186531

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 F 38/00

H 0 1 L 29/28

識別記号

M P U

庁内整理番号

8416-4J

8728-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-5226

(22)出願日 平成4年(1992)1月14日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 曾我 真守

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 小川 一文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

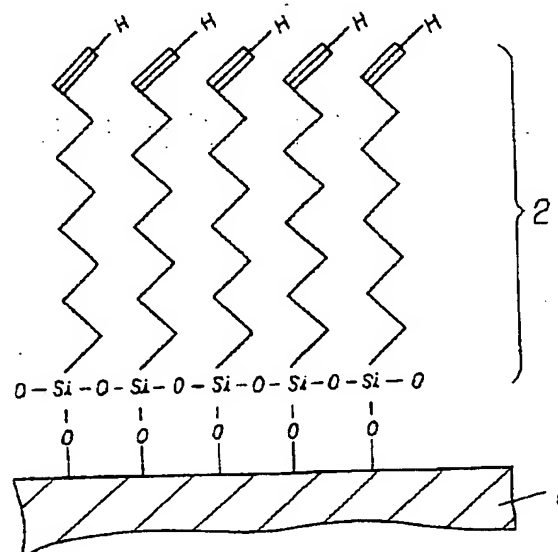
(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】 ポリアセチレン型共役ポリマーの製造方法

(57)【要約】

【目的】 アセチレン基とクロロシリル基を含む化学吸着物質を基板表面に化学吸着させ、次いでチーグラ・ナッタ触媒を含む溶媒中でアセチレン基の部分を重合させることにより、酸素を含む雰囲気中で安定なポリアセチレン型超長共役ポリマーを得る。

【構成】 アセチレン基とクロロシリル基を含む化学吸着物質、たとえばω-ノナデシルイノイクトリクロロシランを溶解させた非水系の第1の有機溶媒中に表面が親水性の基板1を浸漬し、化学吸着法により前記基板1上に前記物質の単分子膜4を化学吸着で形成し、次にチーグラ・ナッタ触媒を含む第2の有機溶媒中に浸漬し、前記単分子膜のアセチレン基の部分を重合させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アセチレン基と-Si-C1基を含む化学吸着物質を溶解させた非水系の第1の有機溶媒中に、表面が前記化学吸着物質と活性な基を有する基板を浸漬し、前記基板表面に化学吸着膜を形成し、次いでチーグラ・ナッタ触媒を含む第2の有機溶媒中に前記化学吸着膜が形成された基板を浸漬し、前記化学吸着膜のアセチレン基の部分を重ねさせる工程を含むポリアセチレン型共役ポリマーの製造方法。

【請求項2】 ジアセチレン基と-Si-C1基を含む化学吸着物質を溶解させた非水系の第1の有機溶媒中に、表面が前記化学吸着物質と活性な基を有する基板を浸漬し、前記基板表面に化学吸着膜を形成し、次いでチーグラ・ナッタ触媒を含む第2の有機溶媒中に前記化学吸着膜が形成された基板を浸漬し、前記化学吸着膜のジアセチレン基の部分を重ねさせる工程を含むポリアセチレン型共役ポリマーの製造方法。

【請求項3】 化学吸着膜が単分子膜である請求項1または2に記載のポリアセチレン型共役ポリマーの製造方法。

【請求項4】 アセチレン基またはジアセチレン基に-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>が結合している請求項1または2に記載のポリアセチレン型共役ポリマーの製造方法。

【請求項5】 チーグラ・ナッタ触媒が、周期律表の第4族ないし第8族の遷移金属の化合物を周期律表第1族ないし第3族aの元素の有機金属化合物で処理して調製されたものである請求項1または2に記載のポリアセチレン型共役ポリマーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリアセチレン型（超長）共役ポリマーの製造方法に関する。更に詳しくは、導電性や非線形光学効果を示し電気材料等に有用なポリアセチレン結合を有する有機物質に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】アセチレン誘導体のポリマーは、バイ電子共役系を持つ一次元の主鎖を分子内に保有していることで、導電性や非線形光学効果を持つことから光、電子機能材料として広く研究されている。

【0003】また、ポリアセチレンの製造方法としては、白川らが用いたアセチレンガスをチーグラ・ナッタ触媒で重合する方法がよく知られている（シンセティック メタルズ、1巻、175頁(1979/1980)（スイス））。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、現在知られているポリアセチレン誘導体は、酸素を含む雰囲気中では、熱や圧力あるいは紫外線などに対して不安定である。

【0005】そこで、安定化させる研究が進められてい

るが、未だにアセチレン誘導体ポリマーを安定化する方法は見いだされていない。本発明は、従来の欠点に鑑みられたもので、酸素を含む雰囲気中で安定なポリアセチレン型超長共役ポリマーの製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明のポリアセチレン型共役ポリマーの製造方法の第1番目の発明は、アセチレン基と-Si-C1基を含む化学吸着物質を溶解させた非水系の第1の有機溶媒中に、表面が前記化学吸着物質と活性な基を有する基板を浸漬し、前記基板表面に化学吸着膜を形成し、次いでチーグラ・ナッタ触媒を含む第2の有機溶媒中に前記化学吸着膜が形成された基板を浸漬し、前記化学吸着膜のアセチレン基の部分を重ねさせる工程を含むという構成を備えたものである。

【0007】次に第2番目の発明は、ジアセチレン基と-Si-C1基を含む化学吸着物質を溶解させた非水系の第1の有機溶媒中に、表面が前記化学吸着物質と活性な基を有する基板を浸漬し、前記基板表面に化学吸着膜を形成し、次いでチーグラ・ナッタ触媒を含む第2の有機溶媒中に前記化学吸着膜が形成された基板を浸漬し、前記化学吸着膜のジアセチレン基の部分を重ねさせる工程を含むという構成を備えたものである。

## 【0008】

【作用】前記本発明の第1発明及び第2発明の構成によれば、一端に-Si-C1基を持つ直鎖上の炭化水素誘導体を用いると、有機溶媒中で化学吸着により基板表面に化学吸着膜を高密度（最密充填）で形成できる。さらに前記化学吸着膜表面を酸素を含むガス中で高エネルギー線照射して表面を親水性化することにより単分子膜の累積膜を形成することができる。従って、直鎖状炭化水素の一部にアセチレン基を含む物質を用い化学吸着法を行えば、数十オングストローム（数ナノメートル）オーダーのアセチレン誘導体の化学吸着膜を高密度で形成でき、さらに多層の累積膜も容易に得ることができる。

【0009】この方法により累積された単分子膜を、チーグラ・ナッタ触媒を含む有機溶媒中に浸漬し、前記単分子膜のアセチレン基の部分を重ねさせると、超高分子量で共役系が非常に長いポリアセチレンが高密度で形成できる。そのため、酸素の攻撃を受けにくくなり、酸素を含む雰囲気中でも安定なポリアセチレンが形成される。つまり、高密度でかつ一定の配向性を保った状態でチーグラ触媒を用いてアセチレン誘導体の分子を重ねることにより、共役系が連続した直鎖状で超高分子量の酸素を含む雰囲気中で、熱や圧力あるいは紫外線などにたいして安定なポリマー（超長共役ポリマー）をつくれる。

【0010】次に化学吸着膜が単分子膜であるという本発明の好ましい構成によれば、前記ナノメートルレベルの極薄の化学吸着膜を均一に形成することができる。ま

た、アセチレン基またはジアセチレン基に $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ が結合しているという本発明の好ましい構成によれば、分子末端の安定化をはかり、かつ化学吸着膜を形成した後、アルカリ水溶液で処理することにより $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 基を脱離することができる。これにより、アセチレン基またはジアセチレン基を化学吸着膜の最外表面に配置させることができる。

【0011】さらにチーグラ・ナッタ触媒が、周期律表の第4族ないし第8族の遷移金属の化合物を周期律表第1族ないし第3族aの元素の有機金属化合物で処理して調製されたものであるという本発明の構成によれば、触媒活性の高いものとすることができる。

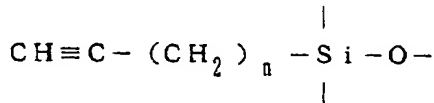
【0012】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明の詳細を説明する。なお、本発明は下記の実施例に限定されることはない。

【0013】本発明の一実施例を図1に示す。一方の分子末端にアセチレン基と他方の分子末端にトリクロシリル基を含む化学吸着材を溶解させた非水系の有機溶媒中に、親水性の基板として $-\text{OH}$ 基を有し、 $\text{SiO}_2$ の形成された $\text{Si}$ 基板1を浸漬し、 $-\text{SiCl}$ 基と基板表面の前記 $-\text{OH}$ 基が反応して脱塩酸する。次いで非水溶液で洗浄して未反応物を除去すると、基板表面に下記式(化1)で示す単分子膜2が形成される(図1)。

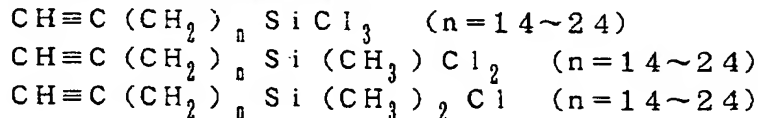
【0014】

【化1】

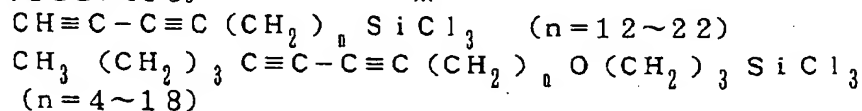


【0015】ここで、基板表面に前記式(化1)で示す単分子膜2が形成できていることは、FTIRにて確認した。また、前記の方法で累積された吸着膜はアルコール溶媒には不溶性であることが確認できた。

【0016】次に、チーグラ・ナッタ触媒を含む有機溶\*



【0023】本発明に使用しうるジアセチレン基と $-\text{Si}-\text{Cl}$ 基を含む物質として、下記式(化4)の化合物を一例としてあげることができる。



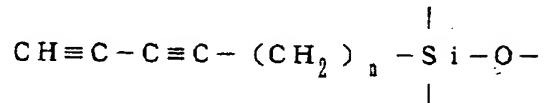
【0025】また、分子末端の安定化をはかるためにアセチレン基に $-\text{SiMe}_2$ 基のついた物質を用いることができる。下記式(化5)の化合物を一例としてあげる

\* 媒に、前記単分子膜が一層形成された基板を浸漬すると、重合反応が起こり、図2に示すポリアセチレン3が生成する。ポリアセチレンが製造されたことはFTIRスペクトルで明かとなった。

【0017】次に図3は、末端にジアセチレン基とトリクロシリル基を含む化合物を用いたポリアセチレンの製造方法を示す図である。末端にジアセチレン基とトリクロシリル基を含む化合物を溶解させた非水系の有機溶媒中に、親水性の基板として $\text{SiO}_2$ の形成された $\text{Si}$ 基板1を浸漬すると、 $-\text{SiCl}$ 基と基板表面の $\text{SiO}_2$ とともに形成されている $-\text{OH}$ 基が反応して脱塩酸する。次いで非水溶液で洗浄して未反応物を除去すると、基板表面に下記式(化2)で示す単分子膜4が形成される(図4)。

【0018】

【化2】



【0019】ここで、基板表面に前記式(化2)で示す単分子膜4が形成できていることは、FTIRにて確認できた。なお、上述の方法で累積された吸着膜はアルコール溶媒には不溶性であることも確認できた。

【0020】次に、チーグラ・ナッタ触媒を含む有機溶媒に、前記単分子膜が一層形成された基板を浸漬すると、重合反応が起こり、図4に示すポリアセチレン5が生成する。ポリアセチレンが製造されたことはFTIRスペクトルで明かとなった。

【0021】本発明に使用しうるアセチレン基と $-\text{Si}-\text{Cl}$ 基を含む物質として、下記式(化3)の化合物を一例としてあげることができる。

【0022】

【化3】

【0024】

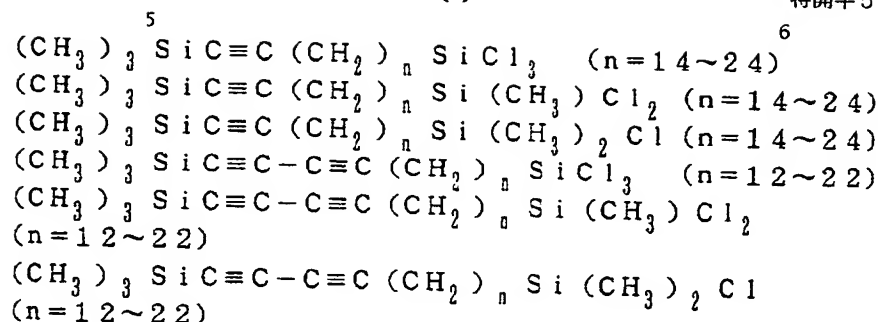
【化4】

※

ことができる。

【0026】

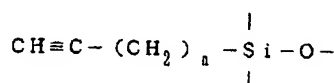
【化5】



【0027】この場合は、吸着後10%KOH水溶液に浸漬すると-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>が脱離されて同様に、下記式(化6)及び(化7)の単分子膜が形成できる。

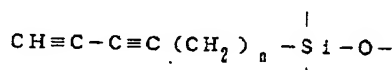
【0028】

【化6】



【0029】

【化7】



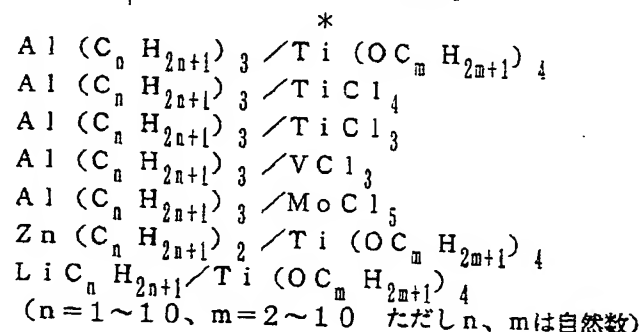
\*【0030】本発明に用いることのできるチーグラ・ナッタ触媒は、周期律表の第4族ないし第8族の遷移金属の化合物を周期律表第1族ないし第3族aの元素の有機金属化合物と反応させて得ることができる。

【0031】このような有機金属化合物としては例えばアルキルアルミニウム化合物、亜鉛アルキル化合物またはリチウムアルキル化合物が利用でき、第4族ないし第8族の遷移金属の化合物としてはアルコキサイドまたはハロゲン化物が使用できる。一例として下記式(化8)

20 のものがあげられる。

【0032】

【化8】



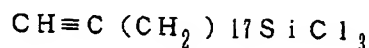
【0033】次に、具体的実施例を用いて本発明を説明する。

実施例1

直径3インチの酸化膜(SiO<sub>2</sub>)を形成したSi基板を、下記式(化9)に示す反応化学吸着物質ω-ノナデシルイノイックトリクロロシラン(NCS)の10<sup>-2</sup>mol/l溶液(80wt%ヘキサデカン+12wt%四塩化炭素+8wt%クロロホルム)に室温、窒素雰囲気下で1時間浸漬した。

【0034】

【化9】



【0035】次いで前記基板を取り出し、クロロホルムで洗浄して未反応化学吸着物質を除去し、しかる後純水で洗浄し、単分子膜をSi表面に形成した。次に、前記単分子膜を形成したSi基板をトリエチルアルミニウム

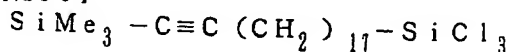
の5×10<sup>-2</sup>mol/l溶液(トルエン)とテトラブチルチタネートの2.5×10<sup>-2</sup>mol/l溶液(トルエン)からなる混合触媒に浸漬して重合した。2時間後、トルエンで洗浄し、試料を得た。

【0036】実施例2

実施例1のω-ノナデシルイノイックトリクロロシランを、下記式(化10)に示す反応化学吸着物質1-(トリメチルシリル)-ω-ノナデシルイノイックトリクロロシラン(TMS-NCS)に変えて同様の実験をした。

【0037】

【化10】



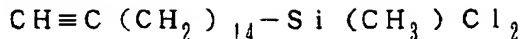
【0038】実施例3

実施例1のω-ノナデシルイノイックトリクロロシランを下記式(化11)に示す反応化学吸着物質に変えて同

様の実験をした。

【0039】

【化11】

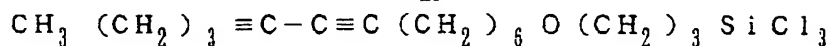


【0040】実施例4

実施例1の $\omega$ -ノナデシルイノイックトリクロロシランを下記式(化12)に示す反応化学吸着物質に変えて同様の実験をした。

【0041】

\*10



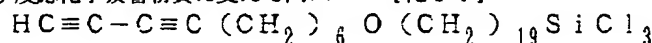
【0044】実施例6

実施例1の $\omega$ -ノナデシルイノイックトリクロロシランを下記式(化14)に示す反応化学吸着物質に変えて同※

※様の実験をした。

【0045】

【化14】



【0046】実施例7

実施例1の混合触媒をトリオクチルアルミニウムの $5\times 10^{-2}\text{mol/l}$ 溶液(トルエン)とテトラブチルチタネートの $2.5\times 10^{-2}\text{mol/l}$ 溶液(トルエン)からなる混合触媒に変えて同様の実験をした。

【0047】実施例8

実施例1の混合触媒をトリエチルアルミニウムの $5\times 10^{-2}\text{mol/l}$ 溶液(トルエン)とテトラクロロチタンの $2.5\times 10^{-2}\text{mol/l}$ 溶液(トルエン)からなる混合触媒に変えて同様の実験をした。

【0048】実施例9

実施例1の混合触媒をトリエチルアルミニウムの $5\times 10^{-2}\text{mol/l}$ 溶液(トルエン)とテトラクロロバナジウムの $2.5\times 10^{-2}\text{mol/l}$ 溶液(トルエン)からなる混合触媒に変えて同様の実験をした。

【0049】実施例10

実施例1の混合触媒をジエチル亜鉛の $5\times 10^{-2}\text{mol/l}$ 溶液(トルエン)とテトラブチルチタネートの $2.5\times 10^{-2}\text{mol/l}$ 溶液(トルエン)からなる混合触媒に変えて同様の実験をした。

【0050】実施例11

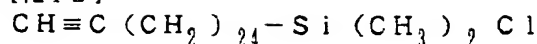
実施例1の混合触媒をブチルリチウムの $5\times 10^{-2}\text{mol/l}$ 溶液(トルエン)とテトラブチルチタネートの $2.5\times 10^{-2}\text{mol/l}$ 溶液(トルエン)からなる混合触媒に変えて同様の実験をした。

【0051】比較例1

トリエチルアルミニウムの $5\times 10^{-2}\text{mol/l}$ 溶液(トルエン)とテトラブチルチタネートの $2.5\times 10^{-2}\text{mol/l}$ 溶液(トルエン)からなる混合触媒を用いて、アセチレンガスを重合して、ポリアセチレンフィルムを得た。

【0052】実施例1~11および比較例1の試料を60℃の温度雰囲気にて30日間放置し、放置前後のFT

\*【化12】



【0042】実施例5

実施例1の $\omega$ -ノナデシルイノイックトリクロロシランを下記式(化13)に示す反応化学吸着物質に変えて同様の実験をした。

【0043】

【化13】

IRを比較した。比較例の試料では、 $3450\text{cm}^{-1}$ に吸収ピークが現れ、酸化が進行していたが、本発明の実施例の試料ではFTIRに変化はなく酸化は起こっていなかった。

【0053】また、前述の実施例では1層化学吸着膜を形成し重合を行う方法について述べたが吸着膜を多層積層した後で重合反応を行っても良いし、あるいは吸着膜の形成-重合反応を交互に行ってもポリアセチレンの多層分子膜の作製が可能なることは明らかであろう。

【0054】以上説明した通り、本発明の実施例によれば、理論的には共役系が連続して数mm或は数cm以上の長さを持つ直鎖状の超高分子量のポリアセチレンの製造も可能であるため、非線形光学効果を利用したデバイスの製作には極めて有効である。また、今後さらに原料となるアセチレンやジアセチレン誘導体モノマーの種類や製造条件を適正化することにより、共役系が連続して数十cm或は数m以上の長さを持つ直鎖状で超高分子量の安定なポリアセチレンの製造も可能になると思われる。これにより、この方法で冷却を必要としない有機超電導物質を製造し得る。

【0055】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の方法を用いることにより、酸素を含む雰囲気中で安定で、導電性や非線形光学効果の優れたポリアセチレンのポリマーを高効率に製造できる。また、高密度でかつ一定の配向性を保った状態でチーグラ触媒を用いてアセチレン誘導体の分子を重合することにより、共役系が連続した直鎖状で超高分子量の酸素を含む雰囲気中で、熱や圧力あるいは紫外線などにたいして安定なポリマー(超長共役ポリマー)を形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示すアセチレン系吸着膜を1層形成した基板の分子オーダーの拡大断面概念図であ

る。

【図2】本発明の一実施例を示すアセチレン系吸着膜を重合したポリアセチレン吸着膜の形成された基板の分子オーダーの拡大断面概念図である。

【図3】本発明の別の実施例を示すジアセチレン系吸着膜を1層形成した基板の分子オーダーの拡大断面概念図である。

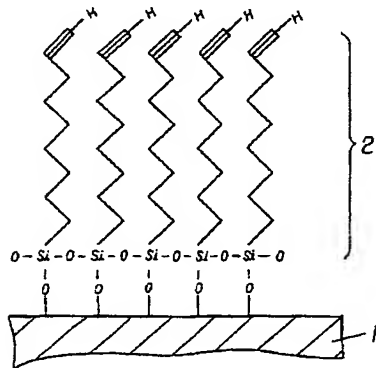
【図4】本発明の別の実施例を示すジアセチレン系吸着膜を重合したポリアセチレン吸着膜の形成された基板の\*

\* 分子オーダーの拡大断面概念図である。

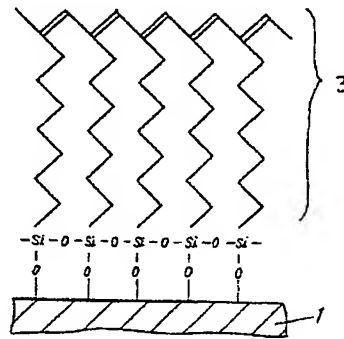
【符号の説明】

- 1  $\text{SiO}_2$  / Si 基板
- 2 アセチレン系単分子吸着膜
- 3 アセチレンを重合したポリアセチレン単分子吸着膜
- 4 ジアセチレン系単分子吸着膜
- 5 ジアセチレンを重合したポリアセチレン単分子吸着膜

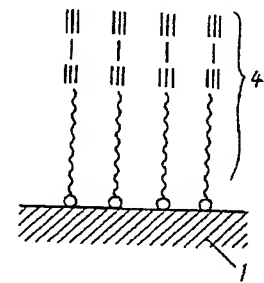
【図1】



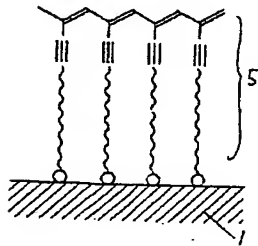
【図2】



【図3】



【図4】





【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)7月5日

【公開番号】特開平5-186531

【公開日】平成5年(1993)7月27日

【年通号数】公開特許公報5-1866

【出願番号】特願平4-5226

【国際特許分類第5版】

C08F 38/00 MPU 8416-4J

H01L 29/28 8728-4M

【手続補正書】

【提出日】平成5年6月29日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】さらにチーグラ・ナッタ触媒が、周期律表の第4族ないし第8族の遷移金属の化合物を周期律表第1族ないし第3族aの元素の有機金属化合物で処理して調製されたものであるという本発明の構成によれば、触媒活性の高いものとすることができる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】次に、チーグラ・ナッタ触媒を含む有機溶媒に、前記単分子膜が一層形成された基板を浸漬すると、重合反応が起こり、図2に示すポリアセチレン3が生成する。ポリアセチレンが製造されたことはFTIRスペクトルで確認できた。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

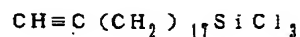
【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】

【化9】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**